

JP-B-47-6294

Publication Date: February 23, 1972

Application No.: 44-1920

Application Date: January 11, 1969

5 Applicant: Toray Industries, Inc.

1. Title of the Invention:

METHOD FOR SEPARATING AND PURIFYING
TETRAFLUORO-M-PHENYLENEDIAMINE

10

2. Claims

1. A method for separating and purifying
tetrafluoro-m-phenylenediamine, which comprises acylating
crude tetrafluoro-m-phenylenediamine containing
15 tetrafluoro-p-phenylenediamine thereby precipitating the
m-isomer in the diacylated form, and subjecting the residual
filtrate to tetraacylation and hydrolysis, and separating
m-isomer in the filtrate in the diacylated form.

昭47-6294

⑩特許公報

⑭公告 昭和47年(1972)2月23日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑭テトラフルオール-m-フエニレンジアミンの分離精製法

⑲特 願 昭44-1920

⑳出 願 昭44(1969)1月11日

㉑発 明 者 上田寛一

鎌倉市手広峯660の1

㉒出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

代 理 人 弁理士 篠田巖

発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオール-m-フエニレンジアミンの分離精製、更に詳しくはテトラフルオール-m-フエニレンジアミンとテトラフルオール-p-フエニレンジアミンとよりなる異性体混合物からテトラフルオール-m-フエニレンジアミンを分離精製する方法に関するものである。

テトラフルオール-m-フエニレンジアミンは医薬、農薬、高分子化合物の合成上重要な中間体であり、これは例えばヘキサフルオールベンゼンあるいはペンタフルオールアニリンのアンモノリシス又はペンタフルオールアニリンにフタル酸イミドなどのアミノ基に変化させることのできる求核試薬を作用させてフッ素と置換させたのちアミノ基に変化させる方法で製造されている。芳香族ポリフルオール化合物はモノ置換ペンタフルオールベンゼンの求核置換反応によつて多数合成されており、この場合求核試薬の攻撃場所は先に導入された置換基の種類によつて定まる。アミノ基は主としてそのメタ位で置換が起り、上述の製造法では主としてメタ置換化合物が生成するが、その異性体であるパラ置換化合物が副反応生成物として生成することをさけることは出来ない。その割合は求核試薬の種類、反応条件、使用溶媒の種類によつて異なるが、その異なり方はわずかで大略メタ置換体：パラ置換体の比は9：1である。したがつて上述の製造方法で得られるテトラフルオール-m-フエ

ニレンジアミンは純粋なものではなく、テトラフルオール-p-フエニレンジアミンを含んでいる。この粗製のテトラフルオール-m-フエニレンジアミンを純粋なものに精製することは普通用いられる蒸留、再結晶、カラムクロマト、昇華法などでは極めて困難である。

ただガスクロマトでかろうじて分離精製できるが、特殊なカラムを必要とする上ガスクロマトによる分取は実用的でない。

しかして本発明者等は、非常に容易で、簡単な操作で、しかも回収率よく分離精製し得る方法を鋭意検討した結果効果の著しい本発明に到達した。即ち本発明はテトラフルオール-p-フエニレンジアミン含有する粗テトラフルオール-m-フエニレンジアミンをアシル化せしめまずジアシル体としてm-体を析出させ、残りの濾液についてさらにテトラアシル化および加水分解を行ない該濾液中のm-体をジアシル体として分離せしめることを特徴とするテトラフルオール-m-フエニレンジアミンの分離精製法を提供するものである。

本発明はアシル化により純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミンのジアシル体を得た後、これを加水分解することにより純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミンを得るものであるが、アシル化に際し、本発明で用いるアシル化剤は通常の有機反応におけるアミノ基のアシル化に用いられるものであればいずれでもよく、塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロピオニル、塩化ベンゾイル、無水酢酸、無水プロピオン酸に代表される酸ハロゲン化物、酸無水物が適宜用いられる。

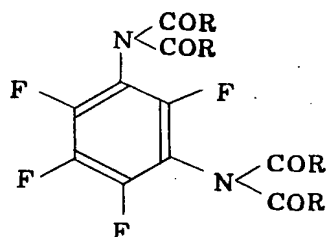
アシル化剤の使用量は粗テトラフルオール-m-フエニレンジアミン1molに対して2～20mol程度が好ましい。

本発明はアシル化速度の差とアシル化剤自身が持つ分離精製溶媒能を利用したものである。勿論これ以外の有機溶媒例えばピリジン、ルチジン、キノリン等の併用も可能であることは言うまでも

3

ない。これ等の塩基はアシル化に際し反応助剤としても供されうる。特に無水酢酸-ピリジン系が好ましい。

アシル化により純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミンのジアシル体が析出分離され、これは濾過手段等により簡単に分離される。一方一部アシル化され溶解性の差に基づき濾液に残存するテトラフルオール-m-フエニレンジアミンのジアシル体は更にテトラアシル化、テトラアシル体の部分加水分解により分離可能である。つまり、テトラフルオール-m-フエニレンジアミンのジアシル体のテトラアシル化速度はパラ体に比し速いこと、更にジアシル体への加水分解速度についてもメタ体がパラ体に比し速いことを利用するものである。パラ体については、テトラフルオール-p-フエニレンジアミンのテトラアシル体はアルカリ水溶液に不溶物として残留するため濾過手段等により分離しついでジアシル体への加水分解によりテトラフルオール-p-フエニレンジアミンを分離することが可能である。尚テトラアシル体の構造をm-一体について示せば次の通りである。



本発明ではジアシル体とテトラアシル体の段階が存在するが、アシル化におけるジアシル化とテトラアシル化とはアシル化速度等にかなりはつきりした差があるので当業者であれば特に条件の選択に困難を伴うことはないが、通常はジアシル化は常温付近の反応温度を選択しテトラアシル化は加熱(50℃以上)下に反応すれば、容易に両者の反応を区別して実施できる。また、テトラアシル化のジアシル化への部分加水分解は通常常温付近でのアルカリ加水分解、たとえばカセイアルカリ水溶液との接触で達成される。かくして純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミンのジアシル体を加水分解することにより、本発明の目的物質であるテトラフルオール-m-フエニレンジアミンを得ることができる。この完全加水分解は

酸加水分解が好ましい。

次に本発明の実施例について示す。

実施例 1

粗製のテトラフルオール-m-フエニレンジアミン(約10%テトラフルオール-p-フエニレンジアミンを含む)5gを無水ピリジン5ccに溶解させ、これに無水酢酸50gを加え、室温で時々振とうさせながら数時間放置した。析出結晶を濾取、乾燥した。収量4.3g。本品は赤外スペクトルにより純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミンのジアシル体であることを確認した。濾液を減圧乾固し、残さに水を加え、析出結晶を濾取、水洗、乾燥した。

収量2.4g、これは赤外スペクトルによりメタ、パラのジアセチル化体の混合物であることを確認した。これを再び無水酢酸-ピリジン法によりアセチル化した。ピリジン5cc、無水酢酸20ccを用い、室温振とう下10時間放置した。析出結晶を濾取、乾燥した。収量0.2g。本品は純粋なテトラフルオール-p-フエニレンジアミンのジアシル体であつた。濾液を減圧濃縮し、水を加え析出固体を濾取した。本品はメタ、パラ体のテトラアシル体からなる混合物であつた。これを10%苛性ソーダ水溶液に加え、室温で15分間攪拌した。固体は徐々に溶解した。残留不溶物(パラ体のテトラアシル体)を濾別したのち塩酸で中和、析出結晶を濾取、水洗、乾燥した。ここに得られた結晶と上記メタ体のジアシル体を合し、12%塩酸水溶液と30分間加熱した。

中和、エーテル抽出、エーテル留去し、純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミン4.1g(回収率91%)を得た。

実施例 2

粗製のテトラフルオール-m-フエニレンジアミンに無水酢酸を加え、これに数滴の濃硫酸を加えて放置することによつてもジアシル体を得られた。以下実施例1と同様にして純粋なテトラフルオール-m-フエニレンジアミンを回収率90%で得た。

実施例 3

粗製のテトラフルオール-m-フエニレンジアミンに溶解無水酢酸ソーダと無水酢酸を加えて加温することによつてもジアシル体を得られた。以下実施例1と同様にしてテトラフルオール-m-フエニレンジアミンを回収率88%で得た。

実施例 4

5

粗製のテトラフルオール-m-フェニレンジアミンを無水ピリジンに溶かし、氷冷下計算量よりやや過剰の塩化アセチルを滴下することによつてもジアシル体が得られた。以上実施例1と同様にしてテトラフルオール-m-フェニレンジアミンを回 5
収率88%で得た。

特許請求の範囲

1 テトラフルオール-p-フェニレンジアミンを

6

含有する粗テトラフルオール-m-フェニレンジアミンをアシル化せしめず、ジアシル体としてm-体を析出させ残りの濾液についてさらにテトラアシル化及び加水分解を行ない、該濾液中のm-体をジアシル体として分離せしめることを特徴とするテトラフルオール-m-フェニレンジアミンの分離精製法。